

锡兰肉桂叶油化学成分初步研究

喻学俭 陈新荣 程必强

(中国科学院云南热带植物研究所)

摘 要

本文报道引种栽培锡兰肉桂叶油的化学成分。利用 PGC, IR 和某些化学方法初步研究了锡兰肉桂叶油的化学成分。从 GC 分析的 17 个色谱峰中鉴定了 12 种化合物。即 α -蒎烯, α -水芹烯, 对-聚伞花烃, 芳樟醇, β -丁香烯, α -松油醇, 乙酸苄酯, 桂醛, 丁香酚, 乙酸桂酯, 乙酸丁香酚酯, 苯甲酸苄酯。以上成分其含量占全油的 98% 以上。其中 α -水芹烯, 乙酸苄酯, 乙酸桂酯, 丁香酚乙酸酯, 苯甲酸苄酯未见报道。

锡兰肉桂 (*Cinnamomum zeylanicum* Bl.) 系樟科 (Lauraceae) 芳香植物。原产斯里兰卡, 印度和越南有分布。我国广东、广西有栽培; 云南西双版纳已引种试种成功, 供医药用和香料用。锡兰肉桂叶油有独特香气, 留香持久。国外对它的化学成分已有报道〔1〕, 主要含丁香酚, 桂醛, 龙脑, 苯甲醛, 丁香烯等 17 种化合物。国内引种栽培的叶油化学成分至今未见报道, 为了弄清这一有发展前途的香料植物的精油化学成分, 我们对西双版纳引种的锡兰肉桂叶油进行了初步研究, 除鉴定了主要成分丁香酚外, 还鉴定了乙酸丁香酚酯等 12 种成分。其中苯甲酸苄酯含量占一定比例, 成为叶油中的天然定香剂〔2〕, 使锡桂叶油香气恒定持久。本文对进一步发展和利用锡桂叶油提供了有用的参考数据。

试 验 材 料 及 方 法

1. 材料来源及理化数据

样品采自西双版纳热带植物研究所引种栽培的成年植株混合叶子。常压水汽蒸馏所得精油, 呈淡黄色, 鲜叶含油率在 1.8% 左右。

2. 实验方法及仪器

采用制备性气相色谱与红外光谱的分析方法, 对锡兰肉桂叶油进行分离鉴定。为提高制备色谱对小峰的收集率, 先将原油进行化学处理: 将乙醚稀释的锡兰肉桂叶油用 5% 氢氧化钾水溶液萃取三次。合并碱洗液, 盐酸酸化至 pH 1—2, 乙醚提取酚性部

表 1

锡兰肉桂叶油理化数据

产 地	西双版纳勐仑	斯里兰卡[8]
比 重	1.0772(26℃)	1.048—1.050(15℃)
折 光 率	1.5386(26℃)	1.5332—1.5344(20℃)
旋 光 度	0°14'—0°16'	0°16'—0°20'
溶 解 度	1:1.5(70% EtOH)	1:1.5(70% EtOH)

位, 水洗干燥, 气相色谱分析为单一丁香酚峰。再将除去大量丁香酚的醚液, 水洗至中性, 回收乙醚, 干燥得中性部分。中性油加石油醚稀释, 用硅胶柱层析(样品: 硅胶=1:12)。分别用不同比例的石油醚和乙酸乙酯冲洗硅胶柱, 收集馏分10段, 每段进行气相色谱分析, 选取其中组分富集的馏份分别用制备性气相色谱收集, 收集物作红外光谱定性鉴定, 气相色谱定量。

分析型气相色谱条件 仪器: GCHF 18.3-4型色谱仪。检测器: FID, 色谱柱及固定相: 15% DEGS/chromosorb W AW DMCS 60—80目不锈钢螺旋柱, 长2 m, 内径3 mm, 流动相: N_2 30ml/min, H_2 40ml/min, Air 400ml/min。输入电阻: $10^8 \Omega$, 灵敏度10, 进样量0.12微升, 纪录速度: 6 mm/min。柱温120—200℃, 程序升温: 8℃/min。

制备型气相色谱条件 仪器: GCHF 18.3-7 制备型色谱仪。检测器FID旁路检测, 分流比1/50。制备柱及固定相: 8% EGS/Celite 545U 60—80目, 长2 m, 内径4 mm不锈钢螺旋柱, 流动相: 制备载气 N_2 , 60ml/min, 补充载气 N_2 , 30ml/min, H_2 40ml/min, Air 400ml/min, 一次收集数6个, 收集后用冰水冷却。柱恒温箱温度: 恒温120—200℃, 根据进样组分而定, 汽化温度300℃, 收集器温度190℃, 进样量8—10微升, 一个样品收集次数6—30次, 纪录速度3.3mm/min

红外光谱分析 仪器: P-E 577 型光栅红外分光光度计。波数范围: $4000-200cm^{-1}$; 扫描时间: 6 min; 时间常数: Auto; 狭缝: N; 样品处理: KBr压片或液膜。

分 析 结 果 与 讨 论

采用综合化学手段, 制备性气相色谱及红外光谱分析方法, 从锡兰肉桂叶油气相色谱图(图1)的17个峰中, 对其中含量较多的12个峰作了色谱制备收集及红外光谱, 并与有关纯化合物红外光谱文献对照, 图谱完全一致, 初步得到鉴定的化合物有11个。1



图 1 锡兰肉桂叶油气相色谱图

号峰收集物较少且易挥发，红外图谱吸收峰不明显，又在色谱分析中用追加标准样品的方法，初步鉴定为 α -蒎烯。锡兰肉桂叶油已鉴定的化合物及 IR 数据见表 2。

在对锡兰肉桂叶油 12 个成分分离鉴定的基础上，应用气相色谱法进行定量。按文献^[10]的方法，利用有机化合物有效碳数 (Nc) 规律，求出各化合物在 FID 的相对重量校正因子 (fw)，再测定色谱图各组分的峰面积，最后采用归一化法初步计算出各组分的含量 (见表 3)。

表 2 锡兰肉桂叶油中分离的化合物及红外光谱数据

峰 号	化 合 物	分 子 式	鉴 定 方 法	红 外 光 谱 (波数) IR (cm ⁻¹)							
1	α -蒎烯 α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	Tr								
2	α -水芹烯〔4〕 α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	IR	3020 1370 700	2950 1205 580	2860 1170 470	2810 1060	1650 890	1590 790	1450 745	1380 730
3	对-聚伞花烃〔5〕 p-cymene	C ₁₀ H ₁₄	IR Tr*	3070 1570 1050	3010 1510 1020	2950 1460 890	2860 1380 810	2710 1360 720	1890 1300 540	1780 1270	1640 1110
5	芳樟醇〔6〕 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	IR Tr	3410 1370	3080 1110	2960 990	2910 920	1740 830	1660 690	1450	1410
6	β -丁香烯〔6〕 β -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	IR	3050 1275	2950 1180	2850 1100	1670 980	1625 890	1445 875	1380 640	1365 500
8	α -松油醇〔6〕 α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	IR Tr	3380 1375 940	3015 1360 915	2950 1285 835	2910 1220 800	2710 1155 430	1670 1130	1640 1045	1435 1020
9	乙酸苄酯〔7〕 benzyl acetate	C ₉ H ₁₀ O ₂	IR Tr	3050 1380 500	3020 1360	2940 1225	2905 1025	1735 960	1600 835	1490 750	1450 700
13	桂 醛〔8〕 cinnamic aldehyde	C ₉ H ₈ O	IR Tr	3040 1490 890	3020 1450 750	2920 1370 690	2850 1290 605	2720 1125 585	1670 1005 500	1620 970	1580 915
14	丁香酚〔5〕 eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	IR Tr	3500 1460 1035	3060 1450 910	2940 1430 815	2920 1370 795	2850 1270 745	1630 1235 645	1600 1150 600	1510 1120 560
14	乙酸桂酯〔5〕 cinnamyl acetate	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	IR	3010 1360 436	2930 1225	1730 1025	1595 960	1575 910	1490 745	1445 690	1375 600
16	乙酸丁香酚酯〔9〕 eugenyl acetate	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	IR	3060 1500 1030	3000 1460 910	2970 1415 820	2930 1365 750	2900 1270 600	2830 1150 500	1765 1120 465	1635 1120
17	苯甲酸苄酯〔5〕 benzyl benzoate	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	IR Tr	3050 1450 910	3020 1370 800	2940 1315 750	2870 1270 710	1720 1175 590	1600 1110 530	1580 1070	1490 1025

* Tr 为气相色谱相对保留值 (与标准品对照)

表 3

锡兰肉桂叶油各化合物含量

峰 号	化 合 物	分 子 量	分子中碳原子数	有效碳数 Nc	重量校正因子fw	含 量
1	α -蒎烯	136	10	10	0.95	2.3%
2	α -水芹烯	136	10	10	0.95	5.1%
3	对-聚伞花烃	134	10	10	0.94	3.2%
5	芳樟醇	154	10	9.75	1.11	5.0%
6	β -丁香烯	204	15	15	0.95	0.7%
8	α -松油醇	154	10	9.75	1.11	0.4%
9	乙酸苄酯	150	9	8.75	1.20	0.3%
13	桂 醛	132	9	8	1.16	0.7%
14	丁 香 酚	164	10	8.75	1.31	68.6% (含少量乙酸桂酯)
14	乙酸桂酯	176	11	10.75	1.15	
16	乙酸丁香酚酯	206	12	10.75	1.34	4.7%
17	苯甲酸苄酯	212	14	13.75	1.08	8.1%
	其 它					1.0%

锡兰肉桂叶油的主要成分为丁香酚，我们曾进行过多次叶油的分析，发现丁香酚含量变化较大，这与采集样品的季节，叶片的不同发育阶段以及样品的新鲜程度，蒸油的方法都有很大关系。干叶蒸的油，以及蒸油时间过长，单萜烯的三个成份明显下降。我们曾单独采集锡兰肉桂新叶蒸油进行色谱分析（图2），发现新叶中乙酸丁香酚酯的含量高于混合叶油中的含量，而相应丁香酚含量下降约为54%左右，从中可看出叶片在生长发育过程中，物质在内部的转化现象。

丁香酚与乙酸桂酯的气相色谱保留值相近，锡兰肉桂叶油中丁香酚含量很高，乙酸桂酯的峰被丁香酚峰掩盖，不易分离。当用化学法从叶油中除去大量丁香酚后，乙酸桂酯的峰才显现出来。

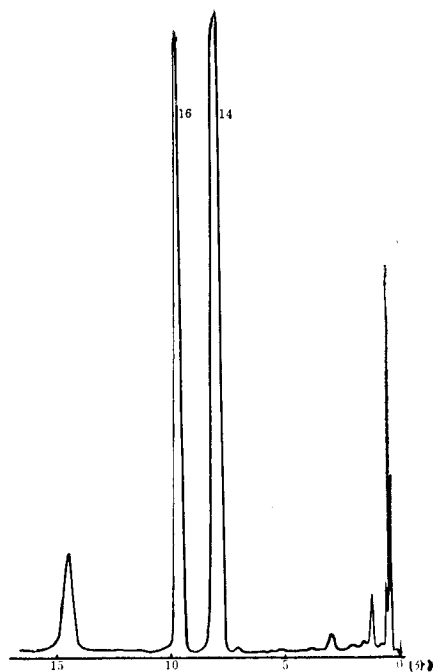


图2 锡兰肉桂新叶油气相色谱图

参 考 文 献

- 〔1〕 Yoshiro Masada, 1975, Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry Hirokawa Publishing Company, Inc. Tokyo, 195.
- 〔2〕 别洛夫, B. H. (苏) 等, (黄致喜等译), 1959: 香料化学与工艺学, 轻工业出版社, 101页。

- [3] Ivan St. E. Samarawira, 1964, *Cinnamon. World Crops*, Vol. 16, 45—49.
- [4] Standard Infrared Grating Spectra, 1976, Vol. 47—48, 47286.
- [5] William W. Simons, 1978, *Standard Infrared Spectra*, 72, 546, 792, 817.
- [6] Yasuhide Yukawa, Sho Ito, 1973, *Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds*, 108, 38, 204.
- [7] Standard Infrared Grating Spectra, 1966, Vol. 1—2, 167.
- [8] DMS Working Atlas of Infrared Spectroscopy, 84, 483.
- [9] Standard Infrared Grating Spectra, 1967, Vol. 9—10, 8384.
- [10] 孙传经编著, 1981: 气相色谱分析原理与技术, 化学工业出版社, 290—296页。

A PRELIMINARY STUDY ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE LEAVES OIL IN CINNAMOMUM ZEYLANICUM BL.

Yu Xuejian, Chen Xinrong and Cheng Biqiang

(Yunnan Institute of Tropical Botany, Academia Sinica)

Abstract

This paper reports the chemical constituents of the leaves oil of *Cinnamomum zeylanicum* Bl. growing in the Xishangbanna, Yunnan. By taking advantage of PGC, IR and some chemical methods, 17 chromatographic peaks were observed by means of GC, of which 12 constituents were identified as follows: α -pinene, α -phellandrene, p-cymene, linalool, α -terpineol, β -caryophyllene, benzyl acetate, cinnamic aldehyde, eugenol, cinnamyl acetate, eugenyl acetate, benzyl benzoate. Contents of the above 12 compounds are more than 98 percent in all oil. Five of them, i. e. α -phellandrene, benzyl acetate, cinnamyl acetate, eugenyl acetate, benzyl benzoate have not been reported previously.